

## ポリイミド/ $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 複合膜の作製とその特性

(東工大院理工・材料工学) ○齊藤 潮美・磯部 敏宏・松下 祥子・村上 知也・安藤 慎治・中島 章, Preparation and properties of polyimide/ $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  composites (Tokyo Tech.) ○SAITO, Shiomi; ISOBE, Toshihiro; MATSUSHITA, Sachiko; MURAKAMI, Tomoya; ANDO, Shinji; NAKAJIMA, Akira

**Abstract :** Polyimide (PI)/ $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  composite films were prepared by incorporating surface modified particles into PI-precursor solutions. Cross sectional FE-SEM micrographs of the composites showed that  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  particles were homogeneously dispersed in the PI matrix, and the interfaces between  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  and PI were well attached. Thermal expansion properties of the composite films were measured by thermal mechanical analysis. The coefficients of thermal expansion decreased with increasing the  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  loading.

**Keywords :** Low thermal expansion; polyimide composite;  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  particles

【緒言】全芳香族ポリイミド(PI)は優れた耐熱性、耐薬品性、絶縁特性を有することから、電子回路材料の絶縁基材として広く用いられている。しかし銅配線とPIの熱膨張率差に起因して、使用温度の変化により大きな熱応力が誘起されることが問題となっている。その解決のため、セラミックスとの複合化による低熱膨張化が検討されている。特に、PIと負の熱膨張率を有する $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ を複合化することで、金属銅と同程度の熱膨張率(約18 ppm/K)を有する複合膜が報告されている[1]。しかし、 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ は常温で準安定相でありヒートサイクルにより熱物性が変化することから、熱安定性に優れた代替材料が求められている。本研究では、 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ の代替材料として広い温度範囲で安定相である $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ を用い、PIとの複合膜を作製してその熱膨張特性を検討した。

【実験結果】 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 粉末をシランカップリング剤で表面処理し、N-メチルピロリドンに分散させ、これに*m*-フェニレンジアミン(MPD)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(BPDA)を加えて12時間攪拌し、BPDA-MPD/ $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。これをSi基板上にスピコートしたのち、70℃で5分間乾燥し、350℃で1.5時間加熱して複合膜を得た。

【結果と考察】得られた複合膜の断面をFE-SEMで観察したところ、 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 粒子は膜中に均一に分散していた。また $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ の添加量が10~40 vol. %の複合膜では、粒子とポリイミドの界面がよく密着していることが観察された。一方、 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ の添加量が50 vol. %の複合膜では、 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 粒子同士が接触し、界面付近に気孔の形成が観察された。Fig. 1.に、 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ の添加量と複合膜の熱膨張係数(CTE)の関係を示す。PI単体のCTEは約39 ppm/Kであるが、複合膜のCTEは $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 添加量の増加に従って減少し、添加量30 vol. %の複合膜において金属銅と同等の17.6 ppm/Kまで低減させることに成功した。

[1] N. Yamashina *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25[3] 385-388 (2012)

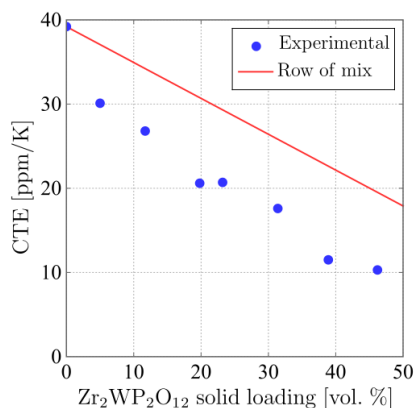


Fig. 1. Relation between  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  solid loading and coefficient of thermal expansion of the polyimide/ $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  composites.